

ÉTUDE

N° 322

SUR

L'ANALYSE DES VINS

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le mars 1883

PAR

Théobald AZIBERT

Né à Gruissan (Aude)

Lauréat de l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier (Concours 1880, 1881, 1882)

Médaille d'argent (2^{me} année)

Lauréat de l'École pratique (3^{me} année)

Médaille de bronze

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1883

PROFESSEURS

E. PAUCHON, chargé de cours.. *Physique.*

B. CAUVY (I. P.) , professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. T^H. MALOSSE ✠.

MASSOL.

N...

Secrétaire agent comptable: F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A la Mémoire de la meilleure des Sœurs

A MON BEAU-FRÈRE

T. AZIBERT.

À mon Oncle et premier Maître en pharmacie

Ulysse LABEUR

A MES ONCLES ET A MES TANTES

A mon Cousin Hyacinthe AZIBERT

Employé aux lignes télégraphiques

A TOUS MES PARENTS

THOMAS 10

T. AZIBERT.

A TOUS MES MAITRES

A mon excellent Ami Paul MAURY

Pharmacien de 1^{re} classe

A Monsieur Fortuné RIGAUD et à sa famille

A TOUS MES AMIS

T. AZIBERT.

AVANT-PROPOS.

L'étude des falsifications auxquelles le vin peut être sujet avait depuis longtemps fixé mon attention. Le vin est, en effet, un liquide d'une importance commerciale de premier ordre. Il constitue la principale richesse de nos départements méridionaux. Depuis quelque temps cette production du vin menace d'être anéantie. Notre savant professeur M. Planchon a fait voir en effet qu'un puceron aussi dangereux par la facilité avec laquelle il se multiplie que par la difficulté qu'on éprouve à l'atteindre, le *Phylloxera vastatrix*, ronge la racine de la vigne et détruit celle-ci en très peu de temps.

En présence d'un ennemi aussi terrible, la quantité de vin livrée au commerce a diminué. D'où est née l'idée de falsifier le vin qui restait. Cette sophistication s'est même faite sur une vaste échelle, et il n'a fallu rien moins que la sagacité des chimistes pour mettre un frein à des fraudes souvent dangereuses pour le consommateur. On a même fabriqué du vin de toutes pièces. Toutes ces raisons m'ont déterminé à choisir l'étude de l'analyse des vins pour sujet de mon travail.

La première partie comprend d'une façon sommaire la formation du vin. J'y examine rapidement les principaux composés de nature inorganique ou organique qui existent dans presque tous les vins. Je donne ensuite les procédés au moyen desquels on peut doser la quantité de ces composés,

en discutant chaque fois la valeur des divers procédés employés. Jusque-là je n'examine que les principes que contient un vin naturel.

Dans la deuxième partie, jé passe en revue les moyens de reconnaître les diverses sophistications soit accidentelles soit volontaires dont le vin peut être l'objet. Je commence d'abord par examiner les falsifications provenant des composés minéraux et en second lieu celle beaucoup plus importante provenant de l'addition de matières organiques qui sont presque toutes des colorants.

Mon travail s'arrête ici. Heureux si j'ai pu indiquer, sinon dans ses détails, du moins dans son ensemble, la marche que doit suivre le pharmacien appelé à donner son avis sur la composition d'un vin ou l'introduction dans celui-ci de matières toxiques ou ayant pour but de le falsifier.



ÉTUDE

SUR

L'ANALYSE DES VINS



PREMIÈRE PARTIE



Le vin est un liquide alcoolique et acidule généralement coloré en un rouge plus ou moins foncé, d'autres fois en jaune clair ou incolore, d'une odeur vineuse telle que cette odeur ne ressemble en rien à celle d'un mélange d'eau et d'alcool fait dans les mêmes proportions. La saveur du vin lui est encore particulière et variable avec chaque espèce de vin.

Le vin est fourni par la fermentation du raisin ou fruit de la vigne *vitis vinifera* de la famille des ampélidées.

Ces fruits sont des baies rondes ou ovales, pédicellées et réunies en grappes qu'on désigne communément sous le nom de raisin.

La saveur et la couleur de ces fruits varie d'une espèce de vigne à l'autre et suivant le degré de maturité. D'abord

verdâtres et acerbes, les raisins deviennent rouge pourpre ou presque noirs et sucrés à maturité.

D'autres raisins deviennent blancs.

Selon les pays, suivant les procédés de culture, on a encore des raisins dont les qualités diffèrent.

Mais tous les raisins mis à fermenter sont susceptibles de donner le liquide plus ou moins alcoolique que l'on désigne sous le nom de vin.

Pour cela, les raisins mûrs sont cueillis et écrasés de manières différentes. Dans certains cas, on procède à l'égrappage ou séparation des rafles et à l'épépinage ou séparation des pépins.

Au bout de quelques jours la fermentation s'établit, la masse s'échauffe, en même temps des bulles d'acide carbonique se dégagent en soulevant les débris solides du fruit et une écume épaisse. Du soulèvement de la masse résulte la formation lente à la surface du liquide d'une croûte que l'on nomme *chapeau*.

Mais bientôt l'effervescence se calme, et le chapeau s'affaisse. A ce moment, on soutire le liquide qui est déjà du vin.

Voici quel est le fait chimique qui préside à la formation du vin :

Le raisin contient un sucre cristallisable appelé sucre de raisin ou glucosé. On trouve ce sucre dans l'urine des malades affectés du diabète, aussi est-il appelé encore sucre de diabète.

Ce sucre a pour formule atomique : $C^6H^{12}O^6$. Il appartient au groupe des sucres qui fermentent directement sous l'influence de la levûre de bière. Les conditions pour que la fermentation alcoolique ait lieu, sont, la présence, dans le liquide sucré ou moût de matières azotées, de phosphates, et en outre, une température voisine de 25 à 30°, autant de con-

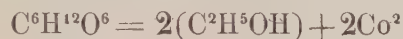
ditions qui se trouvent réunies dans le cas qui nous occupe. Les raisins étant cueillis au mois de septembre, la température se trouve être celle qui est nécessaire à la fermentation.

Enfin, la fermentation alcoolique a pour agent un être organisé végétal, qu'on désigne sous le nom de levûre de bière, parce qu'il se développe facilement dans le moût d'orge fermenté qui sert à préparer la bière. Il est constitué par un amas de cellules de $\frac{1}{100}$ de millimètre qui se multiplient par bourgeonnement, c'est-à-dire qu'une cellule se cloisonne à son extrémité, un étranglement se produit et il en résulte une nouvelle cellule qui en reproduira d'autres de la même façon.



La levûre de bière se développe également dans le moût de raisin dans l'acte de la fermentation. C'est elle qui ayant besoin d'oxygène pour vivre emprunte cet oxygène à l'air, le fixe sur le glucose.

Celui-ci sous l'influence de cette action oxydante se dédouble en alcool et acide carbonique, d'après l'équation suivante :



94 parties de glucose sur 100 se dédoublent ainsi. Les 6 autres parties contribuent d'une part à fournir de la glycérine 3 p. 5 et de l'acide succinique 0,6. D'après M. Pasteur, ces derniers produits sont des termes constants de la fermentation alcoolique et servent à nourrir la levûre qui augmente de poids.

La matière colorante du vin réside dans les téguments du raisin et est dissoute à la faveur de l'alcool qui se produit. Elle n'existe pas chez les vins faits avec des raisins blancs. En outre, le dédoublement du glucose en alcool et les autres composés déjà signalés n'a pas lieu pour tout le sucre contenu dans les raisins ; une partie peut rester en dissolution dans le vin et la fermentation du vin soutiré continuer encore long-

temps après. Ce dédoublement ultérieur est ce que M. Pasteur appelle « la vie du vin. » Cette différence établit déjà deux sortes de vins :

1° Les vins secs, qui sont légers, limpides, un peu astringents et ne laissent rien de pâteux dans la bouche et chez lesquels tout le sucre a disparu ;

2° Les vins liquoreux et doux, plus ou moins chargés de principes sucrés, de consistance presque sirupeuse et de saveur douce. Ils sont plus ou moins spiritueux.

On peut ajouter à ces deux espèces de vin une troisième sorte de vin caractérisée par sa richesse en acide carbonique et qui est dû au dédoublement ultérieur du glucose ou à une fermentation incomplète à la cave, ce sont :

3° Les vins gazeux ou mousseux, généralement blancs, contenant de l'acide carbonique en dissolution, auquel cette sorte de vin doit de mousser avec effervescence.

On peut aussi diviser les vins d'après leur coloration en :

1° Vins rouges, qui doivent leur couleur aux pellicules des raisins noirs qui sont restées dans le moût pendant la fermentation ;

2° Vins blancs fabriqués avec des raisins blancs ou des raisins noirs privés de leur pellicules.

Le vin une fois soutiré est conservé différemment dans des bouteilles ou des tonneaux.

De plus, pour assurer sa conservation, il est plâtré à l'état de moût. L'addition de sulfate de chaux au vin n'est pas sans importance et je m'en occuperai plus loin. Dans tous les cas, c'est un moyen très employé de clarifier les vins, le plâtre entraînant les corps tenus en suspension, tout en dépouillant les vins d'une partie de la matière colorante.

La clarification des vins de liqueur se fait d'elle-même, la conservation de ces vins ne présentant pas de difficulté ; ces vins se clarifient par le repos.

Les vins que livre le commerce sont des vins qui ont été tirés à clair et débarrassés de la lie ou dépôt constitué par la crème de tartre ou bitartrate de potassium qui, en se précipitant, a entraîné de la matière pigmentaire.

Il est bon cependant, pour assurer la conservation de ces vins, de les dépouiller de toutes les matières tenues en suspension. On fait pour cela le collage des vins. Le collage a lieu quand les vins sont en cave. Pour effectuer cette opération, on prend pour chaque pièce de 500 bouteilles de vin 5 blancs d'œufs. On commence par diviser les blancs d'œufs à l'aide d'un peu d'eau puis d'une petite quantité de vin 1 à 2 litres. Les œufs ainsi délayés sont mis dans le fût et on agite le mélange pour que celui-ci soit bien uniforme. Après un repos de huit à dix jours, on tire à clair. Dans ce cas, la clarification s'effectue par le précipité que forme l'albumine des œufs avec le tannin du vin précipité qui entraîne les corps en suspension.

On pourrait employer ce procédé pour clarifier les vins blancs. Mais les vins blancs ainsi clarifiés offrent toujours une apparence nébuleuse et leur clarification n'est pas complète. Aussi emploie-t-on de préférence la colle de poisson. Celle-ci est coupée en petits morceaux et mise à macérer dans l'eau tiède pendant 12 heures. Au bout de ce temps, la colle a acquis la consistance de gelée. On la pétrit alors entre les mains et la délaie dans le vin blanc. On agite comme dans l'opération précédente. La colle de poisson agit en précipitant les corps suspendus dans le liquide.

Ce sont là les procédés de clarification les plus usités. Tout récemment, M. Pasteur a appliqué le chauffage méthodique à la clarification et à la conservation des vins. Ce procédé a beaucoup de rapport avec la méthode d'Appert, si utile dans la conservation des préparations pharmaceutiques. Cette opération peut s'effectuer au bain-marie, en chauffant à une

température voisine de 60°, et si l'on a affaire à de grandes quantités de vin, on peut se servir de serpentins, dans lesquels on fait circuler de la vapeur d'eau et qu'on fait plonger dans le liquide lui-même.

Le vin continue de fermenter longtemps après qu'il a été soutiré. Il est utile quelquefois d'arrêter cette fermentation. On peut obtenir ce résultat par l'addition brusque d'alcool ou par la combustion dans le tonneau, qui doit contenir le vin, de mèches soufrées. L'anhydride sulfureux qui se forme empêche une fermentation ultérieure.

Enfin, les raisins récoltés au mois de septembre, après de grandes pluies, pourront être mêlés de calcaire ou carbonate de chaux. La fermentation du vin se faisant alors dans un milieu neutre ou alcalin, il y aura formation d'acide lactique au lieu d'alcool. Les vins obtenus dans de pareilles conditions sont dits *tournés*.

La méthode du chauffage peut prévenir la fermentation lactique en tuant le ferment qui lui est propre.

Le vin ainsi obtenu est conservé dans des tonneaux qu'on laisse d'abord ouverts et qu'on bouche quand le vin a cessé de fermenter.

DES PRINCIPES CONTENUS NORMALEMENT DANS LE VIN.

La composition des vins est d'une façon générale à peu près identique. Les vins contiennent les composés suivants :

Eau, alcool, glycérine; acides tartrique, tannique, succinique, malique, œnanthique et acétique; de l'aldéhyde. Sels: tartrate acide de potassium, tartrate de calcium et malate de calcium. M. Fauré a trouvé du tartrate de fer dans les vins de la Gironde, ce qui pourrait expliquer l'action plus tonique

de ces vins. Du sulfate de potassium, du chlorure de sodium et de calcium.

Du sucre indécomposé. Du mucilage.

Matières colorantes: une matière colorante jaune, et dans les vins rouges une matière colorante bleue qui rougit en présence des acides et qui est tenue en dissolution à la faveur de l'alcool. C'est l'œnoline de Glénard, l'œnocyanine de Maumené.

Une matière albuminoïde.

Enfin, l'odeur vineuse, à laquelle le vin doit d'être si différent d'un mélange d'eau et d'alcool fait dans les mêmes proportions tient à la présence dans le vin d'un éther particulier, l'éther œnanthique ou pèlargonique, de formule atomique $C^{14}H^{22}O^2$, de formule équivalentaire $C^{22}H^{22}O^4$.

Cet éther est très fluide, incolore. Il est peu volatil et ne bout qu'à la température de 225° ou 230° . Aussi le trouve-t-on dans le vin privé d'alcool par la distillation. Son odeur est celle qu'il communique au vin. Peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, sa proportion dans le vin ne dépasse pas la proportion de 1 pour 2000 de vin. Cet éther ne préexiste pas dans le vin. Il se forme au fur et à mesure que le vin vieillit. Il est dû à la réaction de l'acide œnanthique ou pèlargonique du vin sur l'alcool:



Cet acide appartient au groupe des acides gras. Sa saveur et son odeur sont nulles. Il n'est guère intéressant que par la proportion d'éther œnanthique qu'il peut former.

Tels sont les principaux composés de nature inorganique ou organique que renferment presque tous les vins. La proportion relative de ces composés, l'absence complète de quelques-uns d'entre eux, peuvent donner raison de la grande variété des vins qui existent. Ainsi on trouve des vins qui

contiennent en volume jusqu'à 23 p. 100 d'alcool, tels que le vin de Marsala ; tandis que d'autres, tels que le vin de Chablis n'en contiennent que 7 p. 100 environ. Le vin de Malaga, si employé en pharmacie, contient 15 p. 100 d'alcool en moyenne. Le vin de Grenache en contient 16 p. 100.

Les vins de poids du Midi arrivent jusqu'à 15 p. 100, tandis que les vins communs de la même région n'en contiennent que 9,8.

Indépendamment de l'odeur vineuse des vins, ceux-ci possèdent un arôme ou bouquet particulier qui varie d'un vin à l'autre. Celui-ci serait dû, d'après M. Berthelot, à la présence d'éthers et de petites quantités d'alcool amylique et probablement d'huiles essentielles spéciales pour chaque espèce de vin. Le même savant a isolé le bouquet des vins en agitant à froid le vin dans un vase rempli de gaz carbonique avec de l'éther préalablement purgé d'air par un courant d'acide carbonique. L'éther décanté et évaporé à basse température dans un courant de gaz carbonique, donne un extrait qui contient le goût vineux et le bouquet particulier du vin.

J'ai déjà dit que les vins ont à très peu de chose près la même composition générale. Cependant il existe quelques différences. C'est ainsi que le vin blanc, quoique ayant la même composition générale que le vin rouge, en diffère parce que le tannin s'y trouve en plus faible proportion et la matière colorante bleue ou œnocyane n'y existe pas.

Les vins de liqueur proviennent de raisins très sucrés. Ils contiennent beaucoup d'alcool, peu de tartre et quelquefois du glucose et de la glycérine en proportion notable. J'ai déjà dit que cela tenait à ce que la fermentation de ces vins était arrêtée avant que tout le sucre fût détruit.

Le chimiste, le pharmacien est souvent consulté sur les proportions de ces divers composés. Il n'y a, en effet, que quelques dégustateurs habiles et très exercés qui puissent

donner des indications assez sûres sur la nature d'un vin, même sur le terrain qui l'a fourni. Il est bien plus important de rechercher par voie analytique et d'isoler ces mêmes principes.

RECHERCHE DES COMPOSÉS QUE RENFERMENT LES VINS NATURELS.

Détermination de l'alcool.

Le premier essai à faire, parce qu'il est le plus important, est celui qui consiste à rechercher la quantité d'alcool que contient un vin. L'alcool en effet constitue la richesse du vin et c'est sur cette recherche que j'insisterai principalement.

La quantité d'alcool que contient un vin semblait indiquée tout d'abord par la densité même du vin, comme cela a lieu pour les liquides en général. La densité pour les vins faits est un peu moindre que celle de l'eau et varie entre 992 et 999, celle de l'eau étant 1000.

Le premier instrument qu'on ait construit pour trouver la richesse alcoolique des vins est un aréomètre, dont les degrés très étendus, ont été divisés chacun en dix parties et auquel on a appliqué le nom de pèse-vin ou d'œnomètre (de οἶνος vin et μέτρον mesure).

Ce procédé, qui semblait *à priori* donner des résultats exacts, puisque le vin devait avoir une densité d'autant plus faible qu'il était plus riche en alcool, donne, au contraire des indications souvent inexactes. Le vin contient, en effet, d'autres composés en dissolution, tels que glucose, bitartrate de

potassium, etc., qui peuvent affecter la densité d'un vin d'après leur abondance.

Ainsi, il peut arriver qu'un vin plus riche en alcool qu'un autre vin, ait cependant une densité plus faible que la densité de celui-ci et pèse moins à l'aréomètre.

Le docteur Tabarié avait heureusement tourné cette difficulté de la façon suivante :

Il commençait par déterminer la densité du vin. Il prenait ensuite un volume connu de ce même vin et le faisait bouillir jusqu'à expulsion totale de l'alcool. Il ajoutait alors de l'eau distillée au résidu, de façon à reproduire le volume primitif. Il déterminait de nouveau la densité de ce mélange qui représentait le volume de vin primitif privé d'alcool. La différence entre la première densité et celle-ci donnait la quantité d'alcool contenu dans le vin. Des tables en devaient faire connaître le chiffre. L'auteur est mort sans avoir achevé ce travail.

Après l'œnomètre, Descroizilles indiqua un moyen de déterminer la richesse alcoolique des vins, en faisant usage le premier de la distillation à l'alambic. Pour cela, il prenait 300^{cc} de vin qu'il introduisait dans un petit alambic et qu'il soumettait à la distillation pour obtenir 100^{cc} de liquide distillé. Il laissait refroidir celui-ci jusqu'à la température de +15° et déterminait le titre du produit distillé par l'alcoomètre. Cette quantité d'alcool était celle contenue dans trois fois autant de vin examiné.

Ce procédé, avec les modifications avantageuses apportées par M. Salleron, est celui qu'on doit employer quand on veut déterminer la richesse alcoolique d'un vin avec le plus d'exactitude possible. Il n'offre qu'un inconvénient, celui d'exiger un temps assez long et une manipulation assez délicate. Aussi a-t-on cherché dans le commerce à lui substituer d'autres procédés.

C'est pour cela qu'on a construit les appareils suivants :

EBULLIOSCOPE CONATY. — Cet appareil est fondé sur le point d'ébullition des divers liquides alcooliques et offre l'avantage de s'appliquer à tous les liquides de cette nature.

A la pression de 0^m760^{mm} de mercure, l'eau distillée bout à la température de + 100° centigrades.

L'alcool *pur*, à la même pression, entre en ébullition à la température de + 78° centigrades.

Il en résulte, que les divers mélanges d'alcool et d'eau distillée *purs* entreront en ébullition à une température d'autant plus voisine de + 78°, que ces mélanges seront plus riches en alcool.

Une table accompagnant l'appareil et indiquant le point d'ébullition des divers mélanges, aurait bien vite indiqué la quantité d'alcool que ceux-ci renferment.

On sait, d'autre part, que les sels, par exemple le chlorure de sodium qu'on trouve dans les vins, peuvent retarder le point d'ébullition des liquides. Ce procédé ne sera donc exact que lorsque les vins ne contiendront aucune substance autre que l'alcool, qui soit capable de faire varier le point d'ébullition.

L'ébullioscope à tige droite ou thermomètre alcoométrique de Conaty est, comme son nom l'indique, un simple thermomètre à mercure placé sur une échelle métallique. Cette échelle est divisée de manière que le point correspondant à l'ébullition de l'eau pure marque 0°, c'est-à-dire 0 alcool. Le point inférieur correspondant à l'ébullition de l'alcool pur porte 100°, ce qui indique 100 centièmes d'alcool.

On a divisé expérimentalement tout l'espace intermédiaire en degrés qui expriment des centièmes d'alcool depuis 0 jusqu'à 100.

Ainsi, supposons qu'on plonge ce thermomètre dans un vin

ou liquide alcoolique qu'on veut essayer et qu'on suive la hauteur qu'atteint la colonne mercurielle au moment où le liquide entre en ébullition, soit 10 le chiffre en face duquel s'arrête cette colonne. Cela veut dire que le liquide examiné contient 10 p. 100 en volume d'alcool.

L'appareil complet se compose de l'échelle thermométrique, de l'échelle de correction des pressions, du bouilleur qui vient immédiatement après le thermomètre et enfin d'un réchaud.

Une précaution importante à prendre, quand on fait usage de cet appareil, est de lire sur l'échelle thermométrique aussitôt que le liquide entre en ébullition. Sinon l'alcool se dégageant très facilement sous l'influence de la chaleur, si on lisait plus tard, on aurait des indications correspondant à un liquide plus pauvre en alcool. D'autre part, comme la graduation de l'appareil a été faite pour une pression déterminée, il s'en suit que cette même graduation varie avec la pression elle-même. Aussi pour donner à son appareil toute l'exactitude possible et éviter les corrections à faire pour chaque pression, M. Conaty a imaginé une échelle mobile à l'aide de laquelle l'opérateur peut se placer très facilement dans les conditions voulues de pression.

M. Bussy qui a expérimenté l'appareil précédent, a trouvé qu'il était exact à $\frac{1}{100}$, pourvu que le liquide ne contienne aucune substance capable d'affecter son point d'ébullition.

EBULLIOSCOPE VIDAL. — L'abbé Brossard-Vidal a fait connaître, il y a quelques années, bien avant que M. Conaty fit connaître son appareil, un ébullioscope fondé sur le même principe et d'une disposition analogue à celle des baromètres à cadran, d'où le nom d'ébullioscope à cadran donné à cet appareil. Celui-ci a été perfectionné, depuis, par M. Malligand.

Tout ce qui a été dit au sujet de l'ébullioscope Conaty peut lui être appliqué, cet appareil ne différant du précédent que par la modification dont nous venons de parler.

DILATOMÈTRE ALCOOMÉTRIQUE. — Le dilatomètre alcoométrique, de même que l'ébullioscope Conaty, est fondé sur ce fait que l'alcool et l'eau se comportent différemment sous l'action du même agent physique, la chaleur.

Ainsi de même que l'alcool et l'eau ont un point d'ébullition différent, de même ces deux liquides se dilatent d'une quantité qui n'est pas la même. L'eau, en passant de 0° à 100°, se dilate de 0,0466 de son volume primitif; l'alcool, au contraire, dans les mêmes conditions, se dilate davantage 0,1254 de son volume primitif, trois fois plus, environ, que l'eau.

Ces propriétés de l'alcool et de l'eau de se dilater différemment sous l'influence d'une même température, se retrouvent dans les mélanges de ces deux liquides; de sorte qu'un mélange alcoolique se dilatera d'autant plus qu'il renfermera plus d'alcool.

C'est sur ce fait qu'est basé le dilatomètre alcoométrique. Il ne s'agira donc, pour déterminer la richesse d'un mélange, que de connaître exactement la quantité dont il se dilate pour une élévation donnée de température.

M. Silbermann a choisi l'élévation de température comprise entre 25° et 50°, parce que ce sont des températures que l'on peut facilement obtenir dans la pratique, et il a construit un appareil qui a pour but de faire connaître rapidement la dilatation d'un liquide hydro-alcoolique pour cette température.

Le dilatomètre alcoométrique de Silbermann se compose d'une plaque en cuivre sur laquelle est fixé un thermomètre à mercure pourvu d'un réservoir cylindrique et allongé.

Sur cette plaque en cuivre sont marqués deux traits per-

pendiculaires à la colonne de mercure. Le trait inférieur correspond à la température de 25° , le trait supérieur à celle de 50° .

A côté et parallèlement au tube thermométrique se trouve placée une pipette cylindrique ayant la forme d'un gros thermomètre. Un trait situé à la partie inférieure indique la quantité de liquide qu'on doit y introduire.

A une certaine distance au-dessus se trouve le zéro. C'est le point correspondant à la dilatation de l'eau à 50° ; plus haut se trouve le nombre cent correspondant à la dilatation de l'alcool pour la même température. L'intervalle entre zéro et cent est divisé en cent degrés, qui correspondent à la dilatation des divers mélanges.

Pour se servir de cet instrument, on le plonge dans le liquide à essayer; on ouvre la pipette en dessous et on y fait monter, à l'aide d'un piston, une quantité de liquide déterminée. D'autre part, à l'aide de l'eau bouillante, on amène la colonne mercurielle à la température de 25° en plongeant l'instrument dans un petit vase en cuivre renfermant de l'eau chaude, et lorsqu'on a obtenu exactement cette température, on laisse écouler un peu du liquide introduit dans la pipette, jusqu'à ce que le niveau soit descendu au trait marqué 0° . Arrivé à ce point, on ferme l'ouverture inférieure et on élève la température de l'eau à 50° . On lit à ce moment le degré indiqué par la colonne mercurielle, le degré fait connaître en centièmes la quantité d'alcool contenué dans le liquide essayé.

Cet appareil, très commode à manier, mérite d'être employé pour la recherche de l'alcool contenu dans les vins. Toutefois, on doit encore faire cette réserve, que les résultats qu'il fournit ne sont exacts, qu'autant que le vin est pur de toute substance capable de modifier la dilatation de l'eau et de l'alcool.

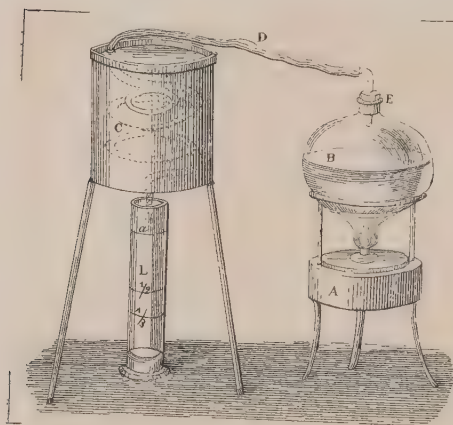
ALAMBIC SALLERON. — J'ai déjà dit, à propos de la recherche de l'alcool dans le vin, que le procédé le plus précis est celui qui consiste à distiller ce liquide pour en recueillir l'alcool. Le volume du liquide distillé, ramené au volume primitif du vin soumis à l'essai, donne, par une simple détermination alcoométrique, la quantité d'alcool contenue dans le vin. Ou bien, on note le volume du liquide distillé par rapport au volume du vin employé et si, par exemple, on en a distillé un tiers, on n'a qu'à diviser par trois le résultat obtenu pour avoir la quantité d'alcool renfermé dans trois fois autant de ce liquide, c'est-à-dire dans le volume de vin essayé.

C'est sur ce principe de la distillation que Gay-Lussac a indiqué le moyen le plus précis pour arriver à la détermination de l'alcool des liquides alcooliques.

Cette détermination a lieu à l'aide de l'alcoomètre centésimal, pour la température de 15° , qui est une température moyenne. Mais si celle-ci vient à changer, il faut en tenir compte, car le volume d'un liquide varie avec la température. Dans ce cas, on doit ramener par le calcul le liquide à la température de 15° , ou ce qui revient au même, faire la correction due à la différence de température. Des tables construites par Gay-Lussac accompagnent l'alcoomètre et permettent d'en tenir compte. Ces tables sont analogues à celles de la multiplication. Sur une ligne horizontale se trouvent les indications de l'alcoomètre depuis 1 jusqu'à 50, et sur une ligne verticale les indications du thermomètre depuis 10° jusqu'à 30° . Pour avoir le degré exact dû au changement de température, il suffit de lire le chiffre qui se trouve au croisement des deux lignes verticale et horizontale correspondant, l'une à l'indication du thermomètre, l'autre à celle de l'alcoomètre.

L'appareil imaginé par Gay-Lussac a été légèrement modifié par M. Salleron.

L'alambic de M. Salleron, renfermé dans une petite boîte à charnière, se compose des objets suivants :



1° Une lampe A alimentée par l'esprit de vin.

2° Un ballon de verre B qui sert de chaudière.

3° Un serpentin, contenu dans un vase C qui tient lieu de réfrigérant; celui-ci est supporté par trois pieds en cuivre. Le serpentin communique avec la chaudière au moyen du tube de caoutchouc D, terminé par un bouchon E, qui s'adapte au col du ballon B.

4° Une éprouvette L sur laquelle sont gravées trois divisions: l'une A, sert à mesurer le vin soumis à la distillation; les deux autres, marquées $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$, ont pour but d'évaluer le volume du liquide recueilli sous le serpentin.

5° Un aéromètre dont les indications se rapportent à celles de l'alcoomètre de Gay-Lussac.

6° Un petit thermomètre.

7° Un petit tube de verre qui sert de pipette.

Modus operandi. — Sur la lampe A on pose le ballon B, on mesure dans l'éprouvette L le vin que l'on veut essayer; à l'aide de la pipette, on amène le niveau exactement devant le trait *a*, on vide le contenu de l'éprouvette dans le ballon et on ferme celui-ci avec le bouchon E, puis on verse de l'eau froide dans le réfrigérant C. Il ne reste plus qu'à placer l'éprouvette sous le serpentin et allumer la lampe pour que l'appareil fonctionne.

Le vin entre bientôt en ébullition, les vapeurs produites

s'engagent dans le serpentin et s'y condensent pour tomber dans l'éprouvette.

Les premières portions de liquide recueillies sont de l'alcool très concentré, les suivantes sont un peu plus pauvres en alcool et s'appauvrissent de plus en plus jusqu'à ce que finalement il ne distille plus que de l'eau. A ce moment on arrête la distillation en éteignant la lampe et on est sûr que tout l'alcool a distillé en recueillant dans l'éprouvette un tiers ou un demi volume du vin employé. En effet, la richesse alcoolique d'un vin ordinaire ne dépassant pas 20 p. 100 en volume du vin, en recueillant un tiers ou un demi du volume du vin, on aura ainsi distillé tout l'alcool qu'il renferme et en outre une certaine proportion d'eau. Pour plus de sûreté, et, si le vin est très-riche en alcool, tel qu'un vin de Madère, de Porto, etc., on poussera la distillation, jusqu'à ce qu'on ait recueilli la moitié du volume du vin soumis à l'essai, c'est-à-dire, jusqu'à ce que le liquide distillé atteigne le trait $\frac{1}{2}$. Ce mode d'opération, qui consiste à ne recueillir qu'une portion du liquide distillé, est fondé sur ce fait que, lorsqu'on distille un liquide alcoolique, tout l'alcool distille au début.

Supposons à présent qu'on ait atteint le trait $\frac{1}{2}$, il suffit d'ajouter ce liquide d'eau distillée pour atteindre le trait, ce qui n'est autre que le volume du vin essayé renfermant tout l'alcool de ce dernier, moins la matière colorante et surtout les sels que celui-ci renfermait. Après qu'on a ajouté l'eau distillée, on agite pour bien mélanger et on plonge dans le liquide ainsi obtenu l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac. En même temps on introduit le petit thermomètre dans ce même liquide, et pour qu'il ne gêne pas l'alcoomètre dans ses mouvements, on le place dans une rainure qu'on a pratiquée dans les parois de l'éprouvette. On note l'indication fournie par chaque instrument, et si la température du liquide

n'est pas 15°, on fait les corrections à l'aide des tables de Gay-Lussac, comme je l'ai déjà dit.

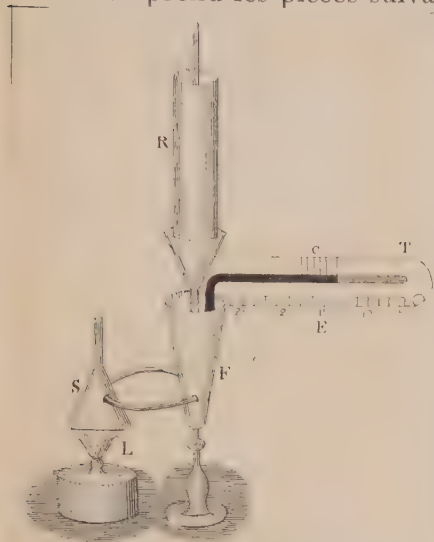
Ce procédé est le plus sûr et le plus précis, si l'on amène très exactement les liquides en regard des traits tracés sur l'éprouvette.

Maumené déterminait la quantité d'alcool contenue dans un vin à l'aide du flacon de densité. Il se servait d'un flacon à fond plat sur lequel était tracé un trait indiquant une capacité de 100^{cc}. Il remplissait jusqu'à ce trait du liquide distillé du vin et prenait le poids, puis le remplissait d'eau pure et en prenait encore le poids et notait la différence des deux poids. Celle-ci indiquait la quantité d'alcool renfermée dans 100^{cc} de vin.

Un pharmacien de Mayence, M. Schœffer, pour arriver à cette détermination, a imaginé un petit appareil fondé sur le même principe de la distillation. Cet appareil assez analogue à l'alambic Salleron, comprend en outre un flotteur aréométrique. C'est un petit tube de verre fermé à ses deux extrémités et offrant une pesanteur spécifique telle qu'il se trouve en parfait équilibre dans un mélange d'eau et d'alcool à la température de 15°. Ce mélange d'eau et d'alcool est fait dans les proportions de 10 p. 100 d'eau en volume.

Ebullioscope Malligand. — Cet appareil est une modification de l'ébullioscope Vidal.

Il comprend les pièces suivantes :



1° Une bouillotte F, ayant la forme d'un cône tronqué, mise en communication à la partie inférieure avec un cylindre courbé en demi-cercle traversant une cheminée S.

2° Un couvercle se vissant à la partie supérieure du cône et percée de deux ouvertures, la plus étroite pour livrer passage au thermomètre coudé horizontalement, et la plus large pour y fixer le réfrigérant.

3° Un réfrigérant R, qui reçoit dans l'espace compris entre les deux cylindres l'eau nécessaire pour refroidir et condenser constamment la vapeur alcoolique ;

4° Un thermomètre fixe T, appuyé le long d'une large plaque posée de champ sur le couvercle ; contre cette plaque peut se mouvoir, le long du thermomètre, une règle plus étroite E, sur laquelle se trouvent gravés les degrés alcooliques de 0° à 20 ou 25 degrés de richesse, et un curseur C, pour faciliter la lecture ;

5° Une lampe à alcool L, à mèche de combustion uniforme, et enfin d'une pipette jaugée par un trait circulaire sur la tige.

MANIÈRE D'OPÉRER. — 1° On verse de l'eau dans la bouillotte jusqu'au niveau de la bague *la plus rapprochée du fond*, environ *trois centilitres*, la quantité n'est donc pas rigoureuse : il suffit simplement que le réservoir du thermomètre ne touche pas à l'eau ; on visse le couvercle sans le serrer, puis on chauffe ; lorsque l'eau est en pleine ébullition, on observe la marche de la colonne de mercure jusqu'à ce qu'elle se fixe ; après trois ou quatre minutes d'immobilité, on dévisse le bouton qui permet à la petite règle alcoométrique de se déplacer, on amène le zéro de celle-ci en juste coïncidence avec

l'extrémité de la colonne de mercure, au moyen de la pointe du petit curseur mobile, on revisse le bouton en s'assurant, avant d'éteindre la lampe que le zéro est bien à sa place. Cela une fois fait, on peut se servir de l'appareil pendant deux ou trois heures, mais les titrages rigoureux doivent toujours être précédés du point d'eau qui se prend sans mettre le réfrigérant.

2° On dévisse le couvercle *en le saisissant toujours à la tête de la bouillotte* et jamais par la *branche horizontale*, afin de ne pas casser le thermomètre, on vide l'eau chaude, on égoutte bien, on rince ensuite soigneusement avec un peu du vin dont on cherche le titre, et on remplit de ce même vin la bouillotte, jusqu'au *niveau de la bague supérieure*, puis on revisse entièrement le couvercle, sans toutefois serrer le pas de vis. On remplit d'eau froide le *réfrigérant* et on le visse sur le couvercle. On recommence le chauffage comme précédemment, en ayant soin de tenir la lampe toujours pleine d'alcool et sans déranger la petite règle, on amène la pointe du curseur à l'extrémité de la colonne mercurielle *bien arrêtée*, et on lit ensuite sur l'échelle le degré alcoolique indiqué par le curseur.

Cette observation ne doit pas être prolongée au delà de deux à trois minutes pour avoir une appréciation rigoureuse.

3° Pour faciliter l'affleurement ou nivellement des *bagues*, l'auteur engage à se servir de la pipette en verre destinée aux coupages, en appuyant la pointe *sur la bague à affleurer* et en aspirant lentement tout le liquide qui se trouvera en trop. Ce procédé est suffisamment rigoureux et de beaucoup préférable à l'emploi d'une mesure quelconque qui serait toujours exposée à être perdue, cassée ou bossuée.

Deux cas peuvent empêcher de reculer assez la réglette, pour que le zéro puisse coïncider avec le bout de la colonne de mercure ; c'est :

1° Quand il y a du mercure dans la petite olive qui est à l'extrémité de la tige horizontale du thermomètre, dans ce cas il faut réunir le mercure.

2° Quand on se trouve dans un pays d'une altitude trop élevée, dans ce cas on se sert du curseur de la manière suivante: pour l'eau, comme pour le liquide alcoolique, on affleure l'extrémité de la colonne de mercure sur le thermomètre avec le petit croissant qui est la *partie gauche* du curseur, et pour *fixer le zéro*, de même que pour lire le degré alcoolique, on se sert de la pointe qui descend jusqu'au bas de la petite réglette et qui est à la droite de ce même curseur.

Cet instrument, construit par M. E. Malligand, est fort usité des négociants du Midi de la France. Les résultats qu'il donne sont toujours un peu trop forts, mais d'un autre côté il offre l'avantage de fournir, simplement, par l'ébullition, la quantité d'alcool que renferment les vins secs et liquoreux. En outre, cette détermination se fait promptement et il est facile de se servir de cet appareil.

— Les appareils précédents sont fondés sur le principe de la distillation. On a cherché aussi à doser l'alcool des vins et des liquides alcooliques sans avoir recours à l'ébullition et à la distillation préalable.

Musculus détermine l'alcool contenu dans les vins et les liqueurs alcooliques à l'aide d'un petit instrument basé sur les phénomènes capillaires. Cet appareil, d'après l'auteur, peut servir encore à déterminer la force de l'acide acétique des mêmes liquides. En voici le principe:

Certaines substances, telles que l'alcool, l'acide acétique, jouissent de la propriété d'abaisser considérablement la hauteur de l'eau dans les tubes capillaires, quand elles se trouvent mélangées à celles-ci. D'autre part, chaque mélange hydro-alcoolique ou d'acide acétique et d'eau, atteint une hauteur invariable pour la même température et les hau-

teurs capillaires de ces mélanges sont à la même température dans un rapport constant avec celles de l'eau, quel que soit le diamètre des tubes capillaires.

Musculus a donné à cet appareil le nom de Capillarimètre ou Liquomètre.

Depuis, MM. Limousin et Berquier ont construit un appareil qu'ils appellent *Alcoomètre-Œsimètre*.

Cet appareil a pour but de mesurer la richesse en alcool des liqueurs alcooliques, du vin en particulier, d'après le *volume* des gouttes que fournissent celles-ci à l'extrémité d'un tube capillaire.

Le principe de cet instrument est le suivant :

Le volume des gouttes d'un liquide varie, suivant sa richesse en alcool, indépendamment de toutes les substances qui peuvent s'y trouver en dissolution.

Enfin, M. Duclaux fait usage, pour la détermination de l'alcool des vins, d'un *compte-goutte-pipette*.

Cet instrument est basé sur un principe analogue au précédent.

Lorsqu'à un certain volume d'eau on ajoute des quantités d'alcool de plus en plus considérables, on diminue à la fois la densité et la tension superficielle des mélanges obtenus et par suite on voit augmenter le nombre des gouttes qu'ils fournissent, quand on les fait écouler lentement par un orifice déterminé. Si l'on donne à cet orifice des dimensions constantes, le nombre de gouttes correspondant à chaque mélange alcoolique est constant aussi, et les variations qu'il subit d'un mélange à un autre sont assez grandes, pour qu'on puisse fonder sur cette remarque un procédé alcoométrique très sensible, d'après l'auteur, dans les limites où l'alcoomètre est incertain ou paresseux dans ses indications.

L'instrument est de la capacité de 5 c. cubes. On le remplit du liquide alcoolique à étudier et on laisse écouler le li-

guide en comptant le nombre de gouttes. On en conclut le titre alcoolique de la liqueur à l'aide de tables dressées par l'auteur pour diverses températures.

Ces derniers instruments sont loin de donner des résultats aussi précis que l'alambic Salleron. Dans des essais faits au Travaux pratiques de l'Ecole, nous avons trouvé des différences de plus d'un degré avec les chiffres trouvés à l'aide de l'appareil précédent.

Tout récemment on a construit les appareils suivants :

INSTRUMENT DE M. PÉRIER. — Cet instrument fournit des résultats beaucoup plus exacts et en moins de temps encore que les précédents. Le principe sur lequel il repose est la détermination de la tension de vapeur d'un liquide particulier au sein de la vapeur du vin.

Cet instrument se compose d'un appareil à distillation dans lequel on introduit 50 c. cubes de vin, on remplit d'eau le réfrigérant et on allume la lampe à alcool.

Le chiffre auquel arrive le mercure donne sans correction la richesse alcoolique du vin, quelle que soit la pression barométrique.

Cet instrument étant tout récent n'a pas été assez contrôlé pour que l'on connaisse ses causes d'erreur.

ÉBULLIOMÈTRE SALLERON. — Un autre instrument, que M. Salleron a construit tout récemment, est un ébulliomètre qui se rapproche un peu de l'ébullioscope de M. Malligand.

Il en diffère en ce que le thermomètre est divisé en degrés centigrades et en leurs dixièmes. La traduction en degrés alcoométriques se fait au moyen d'une sorte de règle à calcul. Une opération préliminaire faite à l'aide de l'eau bouillante a pour but de régler l'instrument. On note ensuite le degré du thermomètre. On ouvre le robinet et on fait

écouler toute l'eau, on dévisse le couvercle, on rince avec un peu de vin et on introduit au moyen d'un tube gradué 50 c. cubes du vin à examiner; on ferme, on remplit le réfrigérant d'eau froide, on place le thermomètre et on chauffe.

On note le degré atteint et on traduit l'indication de ce degré sur la règle. Celle-ci comprend une échelle mobile sur une réglette: c'est l'échelle thermométrique.

Elle porte en outre deux échelles fixes. L'une de ces échelles porte l'indication eau et alcool, c'est celle que l'on emploie pour les eaux-de-vie, l'autre portant l'indication vins ordinaires est celle que l'on emploie pour les vins. On desserre le petit écrou qui se trouve derrière l'échelle et on fait mouvoir la réglette jusqu'à ce que le point d'ébullition observé avec l'eau se trouve en face du 0 des graduations fixes. On serre alors l'écrou et la règle est prête pour l'usage tant que le baromètre reste invariable. En face du chiffre lu sur le thermomètre se trouve la richesse alcoolique correspondante du vin examiné.

Il suffit d'ouvrir le robinet pour vider l'appareil, puis de rincer avec de l'eau propre.

Cette méthode de détermination du titre alcoolique n'est pas applicable aux vinssucrés et aux liqueurs; dans ce dernier cas, la distillation est toujours le meilleur procédé à employer.

Cet instrument et ceux qui s'en rapprochent ont l'inconvénient de donner souvent des chiffres trop forts. Cet inconvénient se présente surtout quand on a à faire à des vins sucrés ou falsifiés. Il offre au contraire l'avantage de donner des résultats toujours comparables, c'est-à-dire que le même vin, examiné plusieurs fois, donne toujours le même résultat vrai ou supérieur au chiffre réel, pourvu que la pression barométrique reste la même.

Pour graduer son échelle indicatrice, M. Salleron a cherché quels étaient les points d'ébullition des divers mélanges

hydro-alcooliques à la pression 0^m760^{mm} de mercure. Il a calculé d'après le point d'ébullition observé la quantité pour 100 en volume d'alcool depuis 0 jusqu'à 12, qui est la richesse moyenne d'un vin en alcool, et il a mis en regard des résultats obtenus l'indication correspondante de son échelle.

Dosage de l'Eau.

La quantité d'eau que contiennent les vins ne peut être déterminée directement; il faut avoir recours à l'évaporation au bain-marie d'une quantité déterminée de vin, jusqu'à ce qu'elle ait acquis la consistance pilulaire; on prend alors le poids, et l'on déduit du poids total du vin la somme du poids de cet extrait et de l'alcool; la différence donne le poids de l'eau. La moyenne de cet extrait est de 22 p. 1000.

On peut effectuer cette opération en mélangeant le vin à du sulfate de potassium en petits cristaux.

Ce sel agit comme un corps poreux et facilite l'évaporation. Dans ce cas, on trouve des nombres plus élevés, car il y a moins de perte en principes volatils, de glycérine surtout.

Dosage de la Glycérine.

La quantité de glycérine que renferment les vins est variable. Il y a des vins qui en contiennent jusqu'à 7 gr. 50 par litre. M. Chancel a trouvé que les vins de l'Hérault n'en contenaient jamais moins de 6 gr. 50 par litre. — On peut procéder à la détermination de la glycérine de la façon suivante :

On prend un volume connu de vin 100 c. cubes par exemple, on le traite par une dissolution aqueuse de sous-acétate de plomb de façon à précipiter toute la matière colorante du vin.

On filtre et on évapore au bain-marie la liqueur filtrée

jusqu'à consistance d'extrait mou. On reprend alors ce résidu par de l'alcool fort et on traite la liqueur obtenue par un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter tout le plomb que contient la liqueur. Lorsque la nouvelle liqueur séparée du précipité de sulfure de plomb ne donne plus de précipité par le passage du courant d'hydrogène sulfuré, on évapore celle-ci au bain-marie dans une capsule en porcelaine tarée.

On arrête l'évaporation; quand le résidu a acquis la consistance oléagineuse de la glycérine et que tout l'alcool s'est évaporé, on pèse alors la capsule.

L'augmentation de poids donne alors le poids de glycérine contenue dans 100 c. cubes de vin.

On peut même se servir des procédés suivants:

On évapore 10^{cc} de vin au bain-marie, ou à l'étuve à + 100°. On laisse l'extrait sec à l'étuve pendant quatre heures. On pèse. On le remet à l'étuve et on l'y laisse deux heures. On pèse. Huit heures suffisent pour chasser la glycérine qui est connue par la différence de poids.

Ou bien on dessèche 10^{cc} de vin dans le vide jusqu'à ce qu'on ait un poids fixe. La différence de poids donne la glycérine à 1 ou 2 millièmes près.

Ces deux opérations doivent se faire dans des vases à fond plat et assez larges pour n'avoir que 99 millimètres de hauteur.

Détermination de l'extrait.

Un vin ordinaire doit donner un extrait moyen de 22 pour 1000. — Cette détermination se fait au bain-marie; l'évaporation des composés volatils est rendue plus facile par l'addition d'un peu de sulfate de soude dont il suffit de tenir

compte dans la pesée. Quand le poids d'extrait reste invariable, l'opération est terminée.

ACIDES DU VIN.

J'ai déjà indiqué la nature des principaux acides contenus dans un vin naturel. D'une façon générale, ces acides sont les suivants :

1^o Acides volatils : ce sont des produits de fermentation :

Acides carbonique,
acétique,
lactique,
butyrique,
valérique,
succinique.

2^o Acides fixes : proviennent du jus des raisins ou des pépins :

Acides malique,
tartrique,
citrique,
pectique,
tannique.

Ces divers acides servent à produire les éthers qui sont l'origine du bouquet des vins. Ils existent à l'état libre et en proportion variable. De tous ces acides, je n'indiquerai le mode de dosage que des plus importants.

Détermination de l'acidité.

On détermine l'acidité d'un vin de la façon suivante :

On fait une dissolution normale alcaline contenant 55 gr.

de carbonate de sodium pur et sec pour 1000 d'eau distillée ou une fraction de la molécule de ce sel pour la même quantité d'eau distillée. On observe le terme de la saturation au moyen d'essais à la touche sur du papier de tournesol. On fait cette opération sur 100 gr. de vin. Il faut en moyenne 65 gr. de carbonate sodique pur et sec pour saturer toute l'acidité d'un litre de vin.

On peut encore procéder de la manière suivante:

On introduit un volume connu de vin dans un ballon muni d'un bouchon traversé par deux tubes: un tube droit à entonnoir plongeant dans le liquide et un autre tube ne plongeant pas dans le liquide. Celui-ci est coudé et large à son extrémité. Une lampe à alcool permet de chauffer un peu le ballon pour faciliter le dégagement de l'acide carbonique. En même temps que le vin, on introduit dans le ballon quelques centimètres cubes d'une dissolution de chlorure ammonique, et on verse peu à peu à l'aide du tube à entonnoir la solution normale de carbonate de sodium contenue dans une burette de Mohr. On chauffe un peu après chaque addition. La liqueur alcaline sature d'abord l'acidité du vin.

La fin de la réaction est indiquée par le dégagement d'ammoniaque du sel ammoniacal en présence de la liqueur alcaline en excès. Il est facile de voir que l'opération est terminée en plaçant un morceau de papier de tournesol *rougi* à l'extrémité du tube coudé.

Il suffit de lire à combien d'acide correspond la liqueur alcaline versée.

Acide succinique. — Existe dans la proportion de 1 à 2 pour 1000 et se forme aux dépens du sucre pendant la fermentation.

Le dosage de l'acide succinique dans le vin peut se faire

suivant le procédé employé par Macagno. Ce procédé donne en même temps la glycérine. Le voici :

On évapore 1 litre de vin au bain-marie en présence d'oxyde de plomb récemment précipité. On ajoute au résidu un peu d'oxyde de plomb et on traite le tout par de l'alcool absolu. On fait ensuite passer dans la liqueur alcoolique un courant d'acide carbonique, on filtre. On évapore doucement pour avoir la glycérine et on pèse.

D'autre part, le sel de plomb épuisé par l'alcool est mis dans de l'eau additionnée d'un $\frac{1}{10}$ d'azotate d'ammoniaque, on porte à l'ébullition, on traite par un courant d'hydrogène sulfuré, on fait bouillir pour chasser l'excès de gaz, on neutralise par l'ammoniaque et on précipite l'acide succinique par le perchlorure de fer. On incinère pour avoir le poids d'oxyde de fer.

Ce poids sert à calculer l'acide succinique.

Acide acétique. — La quantité d'acide acétique se dose en distillant le vin en présence d'une petite quantité d'acide phosphorique et dosant directement l'acide dans le produit de la distillation.

Acide malique. — Cet acide prédomine en général dans les vins naturels et purs avec l'acide tartrique et surtout dans les *vins plâtrés* qui ont perdu presque tout l'acide tartrique.

Acide tartrique. — Pour déterminer la quantité d'acide tartrique libre contenue dans un vin, on prend 50^{cc} de ce vin, on en sature 10^{cc} avec une dissolution de potasse, puis on le mélange avec la portion restante, et l'on agite un cinquième du liquide ainsi obtenu avec 50^{cc} de liqueur éthéro-alcoolique. La quantité d'acide que l'on trouve maintenant en

excès de celle que l'on obtient par un premier dosage du bitartrate de potassium, sans addition de potasse, correspond environ à la moitié de l'acide tartrique libre renfermée dans le vin.

Acide tannique. — Pour doser le tannin que contient un vin, on peut avoir recours au procédé suivant dû à Campène: On ajoute à un volume connu de vin de l'acétate de zinc ammoniacal en grand excès, on a un précipité de tannate de zinc, mêlé d'un peu de matière pigmentaire. On chauffe jusqu'à ébullition. Après refroidissement, on filtre et on lave à l'eau bouillante qui entraîne de la matière pigmentaire. On reprend par l'acide sulfurique étendu, le tannin reste dans le liquide. On dose celui-ci à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium 1 pour 1000 d'eau distillée pure. Chaque centimètre cube correspond à 0 gr. 0076 de tannin.

Dosage des Sels.

Bitartrate de potassium. — Dans un ballon on verse 10 c. cubes de vin avec 50 c. cubes d'un mélange d'alcool et d'éther à volumes égaux, puis on laisse reposer 24 heures. Au bout de ce temps on recueille sur un filtre le précipité qui est du bitartrate de potassium. On lave celui-ci avec un mélange éthéro-alcoolique. Il suffit de peser ce précipité. Ou bien l'ayant dissous dans l'eau, on détermine l'acidité par un dosage acidimétrique ou à l'aide d'une solution normale d'hydrate de baryum.

Phosphates et chlorures. — D'après Müllder, les vins rouges seuls contiendraient des phosphates, les vins blancs n'en contiendraient pas. On détermine le poids des phosphates et des chlorures comme il suit:

On dissout les cendres résultant de l'incinération du résidu de l'évaporation d'un litre de vin. On effectue cette dissolution dans un volume connu d'eau distillée. On en prend une partie. Celle-ci sert au dosage des phosphates. La partie restante sert au dosage des chlorures. Le dosage des phosphates s'effectue suivant les procédés généraux employés en analyse. On peut précipiter la dissolution par une solution acide de nitrate de bismuth et peser le précipité qui s'est formé. Ou bien ajouter à la dissolution une dissolution titrée de ce sel jusqu'à cessation de précipité. Ou enfin si le vin a été additionné d'un sel d'alumine, on peut isoler l'acide phosphorique de l'alumine en opérant de la façon suivante :

On traite un poids déterminé des cendres par l'acide nitrique bouillant de façon à dissoudre les phosphates devenus insolubles par la calcination, en passant à l'état de pyro et métaphosphates. On sature l'excès d'acide nitrique en ajoutant peu à peu une solution de soude jusqu'à réaction neutre au papier de tournesol. On précipite alors l'acide phosphorique par une dissolution de citrate de magnésie ammoniacal à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Cette première précipitation a pour but de séparer l'acide phosphorique de l'alumine et du fer, si le vin en contient. On reprend alors ce précipité par une solution d'acide acétique additionnée d'acétate de sodium qui dissout ce sel. On met la dissolution au bain-marie et on y verse peu à peu une dissolution titrée d'acétate d'urane, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur prise avec une baguette de verre et placée sur un morceau de porcelaine, donne une couleur *brun-marron*, au contact de quelques gouttes d'une dissolution de ferrocyanure de potassium ; cette coloration indique la fin de la réaction. De la quantité de solution d'acétate d'urane employée, on déduit l'acide phosphorique qui lui correspond.

L'autre portion de la liqueur sert à doser les chlorures.

On suit pour cela la méthode ordinaire: la dissolution est additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique et de quelques gouttes d'une dissolution de chromate de potassium. On verse goutte à goutte dans la liqueur une solution titrée de nitrate d'argent. Lorsque tout l'acide chlorhydrique a été saturé par le nitrate d'argent, il se produit une coloration rouge due au chromate d'argent formé, qui indique la fin de la réaction.

D'après la quantité de dissolution au nitrate d'argent qui a été versée, on déduit l'acide chlorhydrique qui a été saturé.

Les vins renferment en outre un grand nombre de matières salines, mais pour la plupart fort peu abondantes. Je me contenterai de dire que les autres matières salines pourraient se rechercher sur les cendres et d'après les méthodes générales d'analyses.

Dosage du Sucre.

On peut employer trois procédés:

Le procédé par fermentation;

L'emploi de la liqueur cupro-alcaline;

La méthode polarimétrique.

On peut procéder à ce dosage de la façon suivante: Le résidu de la distillation du vin ayant servi au dosage de l'alcool par le procédé de Gay-Lussac, est ramené au volume primitif, puis décoloré au noir animal et filtré.

Une portion du liquide est mise à fermenter dans un ballon en présence de la levûre de bière, en ayant d'abord le soin de peser le tout. Au bout de quelques jours la fermentation est complète. Le ballon a perdu de son poids et cette perte de poids est due au dégagement de l'acide carbonique. Sachant qu'une molécule de glucose correspond à 2 molécules d'anhydride carbonique, il est facile de calculer quel est le glucose

contenu dans le vin soumis à l'essai. Cette opération est longue et délicate.

Une autre portion du liquide filtré est additionnée d'une solution alcaline jusqu'à réaction neutre au moins ou alcaline, on ajoute peu à peu à l'aide d'une burette la liqueur cuprosodique de Fehling en chauffant vers 70°. Lorsque la coloration bleue persiste, on lit sur l'échelle de la burette la quantité employée.

10^{cc} de cette liqueur correspondent à 0,05 centigrammes de glucose.

Enfin, une troisième portion de la liqueur sert au dosage polarimétrique. Pour cela, on l'étend d'eau distillée de façon à remplir exactement le tube de 20° de l'appareil de Soleil. Une fois que la teinte des deux moitiés de la plaque est bien égale et la même qu'avant l'interposition de la dissolution sucrée, on lit sur l'échelle à quelle division correspond le vernier et le nombre correspondant donne immédiatement le titre de la dissolution. Chaque division correspondant à $\frac{16,471}{10}$ de sucre candi, si le degré observé est 9, la quantité de sucre candi correspondant sera : $\frac{16,471}{100} \times 9$ ou 0,78 de glucose, et si l'on a agi sur le tiers de la dissolution résultant du résidu de la distillation du vin, il suffira de multiplier ce résultat par 3 pour avoir la quantité de glucose renfermée dans le volume de vin examiné.

De même dans les opérations précédentes, si chaque portion du volume employé représentait le tiers du volume total, il faudrait multiplier par 3 le chiffre trouvé.

Le sucre de raisin ou glucose, dont la plus grande partie a été transformée pendant le travail de la fermentation, existe dans les vins jeunes en plus grande proportion que dans les vins vieux, mais toujours en très petite quantité, à moins que la quantité d'alcool n'ait arrêté la fermentation. Les vins ordinaires vieux contiennent tout au plus 1 p. 100 de sucre.

DEUXIÈME PARTIE

DES FALSIFICATIONS SOIT ACCIDENTELLES SOIT VOLONTAIRES DES VINS.

PAR L'EAU. — L'addition d'eau au vin constitue ce qu'on appelle le mouillage : c'est une des fraudes les plus communes. Mais comme cette falsification est très délicate, elle détermine dans le vin une teinte louche et une couleur affaiblie et tirant sur celle de la lie. Aussi pour obvier à cet inconvénient, les falsificateurs ont recours à l'emploi de matières colorantes étrangères, de même que lorsqu'ils ont trop rehaussé la couleur du vin, ils l'atténuent par une addition d'eau. Ainsi quand on constatera l'addition d'eau, on devra rechercher les matières colorantes et *vice versa*. Le mouillage est reconnu par les dégustateurs expérimentés.

On peut autrement reconnaître cette addition, si le poids de l'extrait et des cendres est trop faible, ou si le poids de l'extrait étant faible, le poids des cendres est trop fort.

Si l'eau ajoutée était de l'eau de puits, comme celle-ci est toujours chargée de sels, le résidu fixe serait augmenté ; si elle est chargée de sels calcaires, on pourra en déceler la présence par l'abondance du précipité obtenu avec l'oxalate d'ammonium. D'ailleurs, toutes ces déterminations ont surtout de la valeur, quand on peut comparer à un échantillon de vin normal.

Un bon procédé pour évaluer l'extrait que donne un vin a été indiqué par Gauthier. Le voici :

On met dans un verre de montre 5^{cc} de vin et on le recouvre exactement d'un autre verre de montre. On réunit

les deux verres à l'aide d'une pince et on pèse à un demi milligramme près. On place le tout dans le vide pneumatique au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique. Après 48 heures, on change l'acide sulfurique et on met au-dessous une assiette contenant de l'acide phosphorique anhydre, dans la proportion de une partie de cet acide pour deux parties de vin. On laisse dans le vide pendant 48 heures en été, pendant six jours dans les autres saisons et on pèse le résidu sec. Ce procédé demande un temps assez long, mais il offre des avantages réels.

PAR L'ALCOOL. — L'addition d'alcool au vin constitue ce qu'on appelle l'alcoolisage ou vinage.

Le vinage est une falsification difficile à reconnaître quand l'addition d'alcool a été faite au début.

Cependant si cette falsification est récente, on peut la découvrir par la distillation. En effet, dans ce cas la distillation donne d'abord de l'alcool qui est celui qu'on a ajouté, ensuite de l'eau, puis de l'alcool et non de l'eau. Ce dernier alcool est celui qui existe naturellement dans le vin; enfin, il distille de l'eau.

On a proposé encore de constater l'alcoolisation des vins par la déflagration, en jetant le mélange sur un brasier ardent. L'alcool prend feu et se reconnaît à sa flamme; mais il faut alors que la quantité d'alcool ajoutée soit considérable.

On peut encore reconnaître cette addition en chauffant du vin au bain-marie sur une lampe à alcool, de façon que la flamme de la lampe vienne lécher les bords de la capsule. Si l'addition d'alcool est récente et notable, l'alcool se rassemble à la partie supérieure du liquide et prend feu. On le reconnaît à la couleur de sa flamme.

Le vinage peut s'effectuer à la cuve au moment où on fait le vin. J'ai déjà dit que cette falsification était alors difficile à

reconnaître, ou bien au tonneau quand le vin est fait, et, dans ce dernier cas, d'autant plus difficile à reconnaître, que l'opération a été faite depuis longtemps.

Comme j'ai eu l'occasion de le dire, la proportion d'alcool que contiennent les vins est très variable. M. Léon Soubeiran a constaté, dans le département de l'Aude, que les vignes touchées par la grêle fournissaient un vin moins riche en alcool.

PAR LES ACIDES. — *Par l'acide sulfurique.* — Cet acide a été ajouté au vin pour lui donner de la *verdeur*. On le reconnaît en versant quelques gouttes de vin sur une feuille de papier et laissant évaporer spontanément. Si le vin est naturel, la tache est bleu-violacée, elle est rouge-hortensia si le vin contient de l'acide sulfurique. Du papier imprégné de vin naturel ne s'altère pas, tandis que si le vin est additionné d'acide, il devient friable et cassant (Delarüe).

Par l'acide acétique. — Pour compléter ce que j'ai déjà dit au sujet de cet acide, j'ajouterai que cet acide existe en proportion notable dans les vins aigris par la transformation de l'alcool du vin en ce composé. On peut encore déterminer l'acidité d'un vin à l'aide d'une liqueur titrée d'eau de chaux. On effectue cette opération en versant à l'aide d'une burette graduée l'eau de chaux dans 10 c. cubes de vin, en agitant continuellement et jusqu'à formation d'un précipité floconneux.

Les vins de l'Hérault donnent de 5 gr. à 6 gr. 50, en évaluant l'acidité en acide sulfurique monohydraté.

Par l'acide tartrique. — On ajoute l'acide tartrique au vin pour lui donner une saveur aigrelette et agréable et pour développer le bouquet.

On peut doser la quantité d'acide tartrique contenue dans un vin, comme je l'ai déjà indiqué, ou bien adopter le procédé suivant donné par Delarüe :

On mêle le vin à deux volumes d'une solution de chlorure de potassium saturée à $+ 15^{\circ}$. On agite fortement le mélange avec une baguette de verre. On a, en quelques minutes, un dépôt cristallin de tartre. Si le vin est naturel, il faut plusieurs heures. On reconnaît ainsi, d'après l'auteur, un $\frac{1}{700}$ d'acide ajouté.

Par l'acide tannique ou tannin. — Cette addition a pour but de faciliter la conservation des vins.

Pour reconnaître cette addition, on peut encore avoir recours au procédé suivant, indiqué par Delarüe :

On fait une solution de grénétine...	20 gr.
— dans eau	575 gr.
— et alcool	125 gr.

70 c. cubes de cette solution précipitent exactement 1 gr. de tannin. On verse cette liqueur à l'aide d'une burette graduée, et goutte à goutte dans un volume connu de vin jusqu'à cessation de précipité. Une simple proportion permet de déterminer le tannin contenu dans le volume de vin soumis à l'essai, d'après le chiffre lu sur la burette.

Les vins rouges donnent de 0 gr. 480 à 0 gr. 486 de tannin par litre.

Par l'acide salicylique. — On signale depuis quelque temps l'addition d'acide salicylique ou de salicylate de soude au vin. Cette addition est faite en vue de conserver le vin et pour empêcher toute fermentation ultérieure.

Le procédé suivant, dû à M. Yvon, permet de constater la présence de l'acide salicylique. On acidule fortement 30 c.

cubes de vin par l'acide sulfurique. L'addition d'acide sulfurique est faite pour mettre en liberté l'acide salicylique, dans le cas où la fraude aurait eu lieu par le salicylate de soude. On agite avec 15 c. cubes d'éther. On décante, on évapore l'éther et on dissout le résidu de l'évaporation dans de l'eau distillée. Cette solution, additionnée d'une solution étendue de chlorure ferrique, donne une coloration violette. Ce mode de recherche est très sensible et demande à peine une ou deux minutes.

Par l'acide sulfureux. — On peut rechercher l'acide sulfureux dans les vins à l'aide du procédé suivant, dû à M. Wartha: On prend une quantité de vin égale à environ 50°, que l'on place dans une petite cornue, dont le tube de dégagement aboutit dans une éprouvette refroidie au moyen de papier à filtre mouillé. On fait bouillir le vin doucement jusqu'à ce que 2 centimètres cubes aient été distillés, après quoi on enlève l'éprouvette et l'on ajoute au liquide recueilli deux gouttes d'une solution neutre de nitrate d'argent. Si l'acide sulfureux existe dans ce vin, même en petite quantité, le liquide devient opaque, ou il se forme un précipité blanc cailleboté de sulfite d'argent, que l'on distingue du chlorure d'argent par sa solubilité dans l'acide nitrique. Le produit distillé, réduit aussi le nitrate mercureux, décolore l'iodure d'amidon et la solution faible de permanganate de potassium. Cet acide est employé gazeux dans le mutage, opération qui a pour but d'arrêter ou de prévenir la fermentation.

PAR LES BASES. — *Par les bases alcalines.* — Les marchands ajoutent des sels alcalins, carbonate de sodium ou de potassium aux vins qui ont commencé à s'aigrir. Cette addition a pour but de saturer l'acide acétique et de dissimuler ainsi sa présence. Un pareil vin acquiert une saveur désagréable

et saline. Pour masquer cette saveur, ils introduisent en même temps dans le vin l'alcool qui remplace celui que le vin a perdu par sa transformation en acide acétique. La sapidité de ce vin est un premier indice de cette addition. En outre, si on évapore un peu de ce vin et qu'on mette en présence d'acide sulfurique l'extrait obtenu, cet acide décompose les acétates alcalins formés et met l'acide acétique en liberté. On reconnaît celui-ci à ses caractères. On peut encore évaporer le vin jusqu'à siccité et reprendre le résidu par l'alcool : l'alcool à 55° dissout l'acétate de sodium et l'alcool à 95° dissout l'acétate de potassium. On reconnaît ensuite ces deux sels aux caractères qui leur sont propres.

Mais le carbonate de sodium, celui de potassium surtout sont des sels toxiques ; en outre, ils altèrent la matière colorante des vins, aussi préfère-t-on aujourd'hui ajouter de la craie qui sature l'acide acétique et n'offre pas ces inconvénients. Dans ce cas le vin précipite abondamment par l'oxalate d'ammonium. Mais il ne faut pas perdre de vue que les vins contiennent des sels de calcium, du tartrate et du chlorure et d'autres sels calcaïques provenant du plâtrage, si le vin a été plâtré ; on ne devra donc soupçonner l'addition de carbonate calcaire au vin que d'après l'abondance du précipité obtenu.

Par la litharge. — L'addition de litharge aux vins si commune autrefois est plus rare aujourd'hui. Cette addition a pour but de saturer l'acide acétique formé et de donner au vin une saveur douceâtre. Il est inutile de dire que la présence dans le vin d'un composé plombique est un danger pour l'homme, la litharge se dissolvant dans les acides du vin. Il est facile de reconnaître cette addition. On évapore le vin à siccité. On mêle le résidu avec du nitrate de potasse et l'on projette le mélange dans un creuset de platine chauffé au rouge. Le nouveau résidu est chauffé avec de l'acide nitrique étendu,

lequel dissout l'oxyde de plomb formé aux dépens de l'oxygène du nitrate de potasse. On dessèche le résidu et on le redissout dans l'eau. On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite le nitrate de plomb à l'état de sulfure de plomb noir. On achève de caractériser le plomb à l'aide de l'acide sulfurique qui donne un précipité blanc de sulfate de plomb presque insoluble, du chromate et de l'iodure de potassium qui le précipitent en jaune, de la potasse qui le précipite en blanc ajoutée en petite quantité, et qui redissout le précipité en excès par formation de plommate de potassium soluble dans l'eau.

Guénau de Mussy a imaginé le procédé suivant pour reconnaître la présence du plomb dans les vins : On prend un tube fermé à une de ses extrémités par une baudruche et après avoir fait un trou capillaire à l'aide d'une aiguille, on verse dans le tube une solution concentrée de sulfhydrate de sodium. On plonge celui-ci au fond du verre de vin à examiner, en ayant soin que la colonne du liquide contenu dans le tube n'atteigne pas la hauteur à laquelle le vin s'élève dans le verre. Immédiatement une couche noire floconneuse de sulfure de plomb vient surnager la solution du sulfhydrate. Dans le cas où la colonne de réactif dépasserait celle du vin, le sulfhydrate se précipiterait dans le verre à travers l'ouverture de la baudruche, et la réaction aurait lieu au milieu même du vin et pourrait être masquée par la couleur de ce dernier. Pour que l'expérience réussisse, il faut que la réaction se fasse au niveau même du trou capillaire. Le précipité de sulfure de plomb s'élève dans ce tube grâce à sa faible densité. Ce procédé permet d'isoler le sulfure de plomb.

Le procédé suivant est plus simple encore : On verse dans un verre la solution de sulfhydrate de sodium. On y place ensuite une petite plaque de liège ou une croûte de pain, sur laquelle on fait tomber goutte à goutte le vin que l'on

veut essayer. Le vin dont la pesanteur spécifique est toujours un peu plus faible que celle de la solution surnage celle-ci, et bientôt on distingue une zone noire très nette qui s'étend entre les deux liquides et qui est du sulfure de plomb.

Le plomb se trouve quelquefois accidentellement dans le vin. C'est ainsi que chez les marchands de vin, le vin coule sur des comptoirs inclinés; ces comptoirs sont recouverts d'étain impur, qui contient du plomb. Le plomb est dissous à la faveur des acides du vin, et, comme on recueille le vin qui a coulé sur le comptoir pour le livrer à la consommation, il peut en résulter de véritables empoisonnements. C'est ce vin que l'on désigne sous le nom de vin de *baquetures*.

Le cuivre et le zinc qu'on trouve quelquefois dans le vin sont des impuretés provenant des appareils dans lesquels on a fait subir certaines opérations au vin (procédé Pasteur) ou plus rarement des produits d'addition (sulfate de zinc pour améliorer des vins gâtés). Dans chaque cas, on rechercherait ces métaux dans les cendres par la méthode suivie en analyse. J'ajouterai à cela quelques altérations des vins qui peuvent être rapportées aux vases qui les contiennent.

Le *goût de fût* tient à ce que les moisissures se sont développées dans les barriques et communiquent un mauvais goût au vin. On peut faire disparaître en partie ce goût, en transvasant le vin dans un tonneau propre et agitant le vin avec 1 litre d'huile d'olive par pièce de 250 litres. La nature du *bois* qui sert à faire les barriques n'est pas indifférente. C'est surtout par le tannin, l'acide gallique, la quercine et les matières extractives et colorantes que les bois exercent leur action.

Les *bouchons* eux-mêmes peuvent communiquer une saveur désagréable au vin, lorsqu'ils sont altérés ou moisiss par l'humidité de la cave.

Enfin, les *bouteilles* dans certaines circonstances réagissent

sur les vins et les altèrent. C'est ce qui arrive avec les verres de mauvaise qualité, lesquels sont trop riches en alcalis.

D'après Maumené, les bouteilles bleues et irisées ne sont pas propres à la conservation du vin. On s'aperçoit de ce fait en les mouillant et en les regardant au soleil dans une position horizontale. D'après ce même auteur, les bouteilles, dont le verre contient de la magnésie, doivent être rejetées, de même que celles qui seraient chargées de sulfures alcalins; car, par suite de l'action réciproque du vin et des sulfures, le vin se changerait en eau de Barèges.

PAR LES COMPOSÉS SALINS. — *Par l'alun.* — L'addition d'alun au vin a pour but d'en rehausser la couleur et de lui donner plus de saveur. Cette addition n'est pas sans danger; les sels d'alumine étant toxiques. On peut reconnaître la présence de l'alun dans le vin de la façon suivante :

On fait bouillir le vin. S'il contient de l'alun, il se trouble parce que l'alun se combine à chaud avec la matière colorante. On précipite par l'acétate de plomb la matière colorante en même temps que les tartrates, phosphates, sulfates, chlorures; on filtre, et on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré pour éliminer l'excès de plomb ajouté. On chauffe pour dégager le gaz en excès, on filtre, et on ajoute de l'ammoniaque qui précipite l'alumine. On dose celle-ci après avoir éliminé le fer. Si le vin n'a pas été plâtré et qu'on trouve plus de 3 centig. d'alumine par litre de vin, on pourra conclure à l'addition d'alun. Un litre de vin contient en moyenne 2 centig. d'alumine.

Par le sulfate de chaux ou plâtrage. — L'addition de sulfate de chaux ou plâtre au vin n'est pas une fraude, mais une pratique très ancienne qui paraît remonter au temps des

Romains et des Grecs. Mais d'après des recherches récentes, cette addition en proportion trop forte serait toxique, car il se formerait de l'acide sulfurique libre au contact des composés qui renferment les vins naturels, tandis que, par double réaction, il se formerait du sulfate de potassium.

L'administration de la guerre et le ministère du commerce ne tolèrent que 2 gr. au plus de sulfate de potassium par litre de vin. Au delà de cette limite, le vin n'est pas admis. Actuellement, la question du plâtrage n'est pas encore résolue. Dans tous les cas, il est important de déterminer le degré de plâtrage des vins.

Le plâtrage des vins se reconnaît au degré élevé de sulfate de potassium et de sulfate de calcium, d'alumine qui se trouve dans le vin. Je viens de dire quel était le terme-limite de sel de potassium pour les ministères de la guerre et du commerce. Pour vérifier si le vin ne dépasse pas cette limite, on emploie une solution contenant par litre 4 parties 784 de chlorure de baryum et 4 gr. d'acide chlorhydrique; 10^{cc} de cette liqueur, équivalant à 4 centig. de sulfate de potassium, sont ajoutées à 20^{cc} de vin. Le mélange filtré ne doit plus donner de précipité par le chlorure de baryum.

On peut autrement évaluer le terme-limite du plâtrage des vins de la façon suivante:

Dans un tube à essai, on introduit 25^{cc} de vin et on ajoute 1^{cc} $\frac{1}{2}$ d'une dissolution de chlorure de baryum faite dans les proportions suivantes:

Chlorure de baryum cristallisé 14 gr.

Acide chlorhydrique 50^{cc}

• Eau distillée Q. S. pour achever le litre.

10^{cc} de cette liqueur correspond à 0,4 de sulfate de potassium.

On verse le liquide sur un petit filtre et on essaie les premières gouttes qui passent avec la solution précédente. S'il

ne se forme pas de précipité, le vin n'est pas plâtré. S'il s'en forme un à 25^{cc} de vin placé dans un nouveau tube à essai, on ajoute 2^{cc} 1/2 de liqueur titrée, on filtre et on essaie de nouveau; s'il ne se fait aucun précipité, le vin est légèrement plâtré, au dessous de 1 gr. de sulfate de potassium; s'il s'en fait un dans un nouveau tube à essai, on met 25^{cc} de vin et 5^{cc} de liqueur titrée; on filtre et on essaie la liqueur; s'il se fait un précipité, c'est que le vin contient plus de 2 gr. de sulfate de potassium et doit être refusé.

Un procédé rapide consiste à opérer avec deux séries de cinq tubes à essai et cinq entonnoirs munis de filtres en papier. Dans les cinq tubes, on verse 10^{cc} de vin; puis on ajoute dans le premier tube 1^{cc} de la liqueur barytique dont nous avons indiqué plus haut la formule. Ces 10^{cc} équivalent à 1 gr. de sulfate de potassium par litre; dans le deuxième tube on met 2^{cc} de la même liqueur, puis 3^{cc} dans le second et ainsi de suite. On agite et on filtre le contenu de cinq tubes dans les cinq tubes correspondants de la deuxième série, puis à chacun des liquides clairs on ajoute quelques gouttes de la liqueur barytique.

Si les N^{os} 3, 4 et 5 donnent des précipités, tandis que les N^{os} 1 et 2 n'en donnent pas, on conclut que le vin est plâtré entre 2 et 3 gr. On pourrait même pousser le dosage plus loin. Mais cet essai suffit pour les besoins du commerce.

PAR LES SUCS ACIDES DES FRUITS. — On a eu ajouté au vin des sucres acides provenant des fruits. Cette addition se reconnaît à la proportion plus forte de carbonate de calcium que contient le vin. Normalement, cette proportion ne dépasse pas 4 gr. 9 pour 100; quand on a additionné les vins de ces sucres, la proportion de sels de chaux peut s'élever depuis 11 jusqu'à 40 p. 100. Une première indication sera donc fournie par la recherche de la quantité de carbonate calcaire. De

même le vin sera moins riche en crème de tartre à cause de la présence de l'acide malique.

La détermination de l'extrait donnera encore une indication utile. L'extrait sera augmenté d'un tiers ou d'un quart et le produit de la distillation aura une odeur d'éther acétique.

Le procédé suivant, dû à Moraveck, décèlera mieux encore cette falsification : On évapore 550 gr. de vin, on lave le résidu avec de l'alcool à 75°, jusqu'à ce qu'on ait un liquide incolore. On verse sur le résidu 12 gr. d'eau distillée. On agite et on jette sur un filtre mouillé. On verse dans le *filtratum* quelques gouttes d'une solution de chlorure de platine ; si le vin est pur, le liquide reste limpide et incolore, car le chlorure de platine ne précipite pas le tartrate de potasse, qui d'ailleurs s'est déposé. Si le vin est falsifié, on a un précipité jaune.

PAR LE POIRÉ ET LE POMMÉ. — La falsification au moyen du poiré et du pommé a lieu généralement pour les vins blancs. On peut la reconnaître de la façon suivante : On évapore le vin en consistance de sirop clair et on l'abandonne au repos dans un lieu froid pour faire cristalliser le tartre. On décante le liquide et on lave les cristaux à l'aide d'une petite quantité d'eau froide que l'on réunit à la première liqueur, et on concentre pour obtenir de nouveaux cristaux.

On fait une troisième opération semblable aux deux précédentes et on déguste la liqueur restante. Si le vin a été falsifié à l'aide du poiré ou du pommé, on reconnaît la saveur propre à ces substances. On achèvera de caractériser leur présence, en évaporant tout à fait la liqueur ; si on projette un peu du résidu sur des charbons ardents, il se développe l'odeur des poires ou des pommes cuites, qui fait immédiatement reconnaître la falsification.

De même l'alcool qu'on obtient en distillant un pareil vin a une odeur marquée d'éther acétique.

Mahier se sert d'une lame de fer bien décapée qui se colore en noir dans le vin additionné de cidre et de poiré, tandis qu'elle peut séjourner plusieurs heures dans le vin blanc pur sans donner des traces de coloration.

Enfin, on peut employer encore ici le procédé de Moravcek employé dans la recherche des sucres acides de fruits.

PAR LES MATIÈRES SUCRÉES. — Le glucose existe normalement dans les vins dont la fermentation n'a pas été complète, mais sa proportion ne doit pas dépasser celle de 1 p. 100 dans les vins ordinaires.

Les matières sucrées que l'on ajoute habituellement sont le glucose, la mélasse, la cassonnade, le sucre de canne, le miel, etc. Cette addition a souvent pour but de masquer d'autres falsifications ; elle porte le nom de gallisage.

On soupçonnera cette addition quand la proportion d'extrait sera très forte. Dans ce cas, on évapore le vin, on a un résidu mou et visqueux. On débarrasse celui-ci des matières colorantes par de l'alcool très rectifié, et on cherche le sucre par ses réactifs, c'est-à-dire à l'aide d'un essai saccharimétrique ou par la liqueur cupro-sodique.

Le glucose ajoute des matières non fermentescibles qui augmentent l'extrait sec. En outre, le pouvoir rotatoire du vin n'est plus égal à $+78^\circ$, il est plus fort et ne fermente pas en présence de la levûre de bière.

Si la déviation est faible, on reconnaît le gallisage comme il suit : On évapore 250 c. cubes jusqu'à cristallisation des sels. On étend les eaux-mères d'eau distillée. On décolore par le charbon animal et on évapore en consistance de sirop. On broie avec de l'alcool à 90° . On sépare le liquide alcoolique du précipité, qui n'est autre que la matière dextrogyre

du vin naturel. On évapore le liquide à $\frac{1}{4}$ du volume de l'alcool, on agite avec 6 vol. d'éther. Il se fait deux couches, l'inférieure contient la matière dextrogyre. Le liquide débarrassé d'éther, décoloré par le charbon animal, ramené à 25 c. cubes, indique au polarimètre une déviation comprise entre $+26^{\circ}$ et $+70^{\circ}$ (Neubauer).

Aujourd'hui on préfère ajouter du sucre de canne au lieu de glucose, depuis que ce sucre est vendu meilleur marché.

En général, on ajoute des matières sucrées pour masquer l'acidité.

Indépendamment des procédés précédents, on pourrait rechercher l'addition de glucose, en cherchant à caractériser les composés qui accompagnent toujours le glucose commercial, c'est-à-dire le sulfate de chaux, la dextrine, etc.

VINS DE RAISINS SECS.

On doit placer à côté de la falsification précédente les vins qui ont été faits avec des raisins secs, parce que ce qui caractérise surtout ces vins, c'est leur richesse en glucose.

Cette question a une très-grande importance depuis quelques années, et les chimistes sont souvent appelés auprès des Tribunaux pour expertiser des vins qui sont des mélanges de vin naturel avec des produits artificiels.

J'emprunterai à un travail fait en 1880 par M. Reboul, doyen de la Faculté des Sciences de Marseille, les conclusions suivantes sur la différence que l'auteur a constaté entre les vins naturels et les vins de raisins secs ou leur mélange.

Il n'existe aucun caractère chimique différentiel *absolu* entre les vins de raisins secs et les vins naturels; toutefois,

il y a des caractères qui permettent de conclure avec un degré de probabilité variable pour chacun d'eux.

Le meilleur est l'existence d'une quantité notable de sucre réducteur dans les vins de raisins secs (8 grammes à 10 grammes par litre ou au-dessus). En second lieu, se place le poids relativement élevé de l'extrait sec ($\frac{1}{3}$ environ au-dessus de la moyenne et même davantage, ces deux caractères se trouvant étroitement liés l'un à l'autre.

En troisième lieu, le pouvoir rotatoire à gauche, et enfin quatrième l'existence dans les vins de raisins secs d'une proportion de gomme atteignant ou dépassant 2 p. 1000.

L'ensemble de tous ces caractères, lorsqu'ils concordent amène à une conclusion extrêmement probable, s'il s'agit des vins de France. Mais on ne peut se dissimuler que dans le cas de coupages ou de vins fabriqués de toutes pièces, avec un mélange de raisins frais et de raisins secs, il sera souvent impossible à l'expert de connaître la fraude.

FALSIFICATION PAR LES MATIÈRES COLORANTES.

Cette falsification est la plus importante, parce qu'elle est la plus commune aujourd'hui et la plus difficile à reconnaître. En effet, il suffit d'une trace de certains colorants pour donner au vin une couleur très-intense.

Tous ces colorants sont des composés organiques et leur étude a d'autant plus d'importance que quelques-uns d'entre eux sont toxiques, suivant leur mode de préparation. Si l'on ajoute à cela que la couleur du vin varie d'un vin à l'autre, on verra qu'il est presque impossible de se prononcer sur leur coloration artificielle, parce que le vin le plus naturel

ne contient pas toujours une matière colorante absolument identique.

On peut dire en principe qu'un vin qui précipite par la potasse ou qui forme par l'addition successive de l'alun et d'un carbonate alcalin, une laque bleue, violette ou rose, doit être fortement soupçonné de coloration artificielle.

M. Fauré conseille le procédé suivant, basé sur cette observation que la matière colorante du vin accompagne le tannin dans sa précipitation par la gélatine. On ajoute au vin un excès de gélatine et l'on jette sur un filtre le vin et le dépôt qui s'est formé. Si le vin est pur, le liquide passe à peine coloré en rose. Il reste au contraire très coloré, s'il contient une matière tinctoriale étrangère au vin.

Les principales matières colorantes dont on s'est servi pour colorer artificiellement les vins sont :

Les suc de betteraves rouges, de mûres, de baies d'yèble, de sureau, de myrtille, de phytolaque et de troène ;

Les décoctés de Fernambouc, de bois d'Inde et de tournesol ;

Les roses trémières, les pavots rouges ;

La cochenille ammoniacale, le campêche, l'indigo, l'orseille, l'orcanette, la fuchsine ou rouge d'aniline et d'autres matières colorantes dérivées de la houille.

L'alun additionné de potasse caustique jusqu'à dissolution du précipité obtenu, donne avec les vins naturels un précipité gris sale virant plus ou moins au rouge et avec presque tous les colorants ci-dessus des précipités autrement colorés.

L'ammoniaque liquide fait passer tantôt au vert brunâtre, tantôt au brun verdâtre, la couleur rouge des vins naturels, et ne produit rien de semblable avec les vins factices.

La potasse caustique fait passer au vert bouteille et quelquefois au vert brunâtre, sans jamais les précipiter, la cou-

leur rouge des vins naturels et fait virer les vins colorés par :

Les baies d'yèble, au violet.

Le suc de mûres ou de baies de sureau, au violâtre.

Le tournesol, au violet clair.

Le suc de baies de troëne, au violet bleu.

Le bois d'Inde ou de campêche, au rouge violacé.

Le bois de Fernambouc ou le suc de betteraves, au rouge.

Le suc de baies de phytolaque, au jaune.

Pour augmenter la couleur des vins, on se sert en Champagne d'une liqueur connue sous le nom de vin de Fismes ou de teinte. On prépare cette liqueur de la façon suivante : on écrase à la main les baies mûres du sureau. On laisse au repos pendant deux jours pour que la fermentation s'établisse, puis on fait jeter un bouillon, et l'on filtre. On fait dissoudre dans la liqueur ainsi obtenue 5 kilog. de tartre brut et autant d'alun. Comme l'alun est toxique, c'est une falsification dangereuse.

Pour reconnaître la coloration artificielle des vins, M. Blumm conseille de tremper dans le vin un morceau de mie de pain ou d'éponge bien lavée ; on place le fragment imbibé dans de l'eau contenue dans une assiette, le liquide se colore immédiatement en rouge, si la coloration du vin est artificielle, dans le cas contraire, l'eau devient opaline et ne se colore qu'au bout d'une demi-heure. Suivant M. Lapeyrère, une bande de papier Berzélius, imbibée d'une solution concentrée d'acétate neutre de cuivre, prend une teinte violacée lorsqu'elle est plongée dans un vin coloré par du bois de campêche, rouge-pâle dans un vin coloré par du sucre de betteraves, grise dans le vin naturel. L'acétate de cuivre colore en bleu pur, et l'acétate de soude en lilas, un vin coloré avec les baies de sureau.

M. Carles emploie le procédé suivant : 2 à 5 gr. de vin suspect sont versés dans 250 gr. d'eau potable ; s'il conserve

sa couleur ou vire au violet, s'il est en grande partie décoloré par l'albumine, s'il verdit franchement par l'ammoniaque ou le carbonate de soude, le vin est pur; mais si par le collage à l'albumine, la couleur du vin vire au violet améthyste et qu'il jaunisse par l'ammoniaque, il est coloré avec les baies de phytolaque; s'il bleuit par l'ammoniaque, la coloration est due à la cochenille; en outre, lorsque le vin est coloré par le sureau, il verdit après le collage à l'albumine, devient violet par l'acétate d'alumine et donne un précipité rouge avec le sous-acétate de plomb, ou vert bleuâtre avec le même réactif, si la coloration est due aux roses trémières; le vin coloré avec les baies de myrtille verdit par l'acétate d'alumine.

M. Rouvière procède de la manière suivante: La soie écrue, décreusée et mordancée avec le chlorure d'étain ou avec le sulfate d'alumine, mise à macérer pendant 24 à 48 heures dans un vin, fixe les matières colorantes animales et minérales, que n'enlève pas un lavage prolongé à l'eau distillée; ce lavage entraîne complètement au contraire la couleur naturelle du vin ou la fuchsine. Cette dernière est ensuite dissoute dans l'alcool amylique. La même soie mordancée s'imprègne aussi des couleurs végétales, et après un lavage à grande eau, elle reste colorée en bleu violet, si on a employé les roses trémières ou les pavots rouges, et se colore en vert foncé et en vert jaune, si la coloration a été produite avec les autres sucs végétaux.

Parmi les matières colorantes employées à falsifier les vins, il en est peu qui aient été aussi employées que la fuchsine. La recherche de ce colorant a pris d'autant plus d'importance, que la fuchsine commerciale est souvent impure et peut renfermer de l'arsenic.

Plusieurs procédés ont été indiqués pour effectuer la

recherche de la fuchsine dans un vin. Je me contenterai de donner les principaux :

On traite 50 gr. de vin par 10 gr. de sous-acétate de plomb, le traitement a pour but de précipiter la matière colorante du vin. On ajoute ensuite 20 gr. d'alcool amylique et on laisse reposer ; s'il y a de la fuchsine, l'alcool se colore en rouge. On peut ainsi constater la présence de 0,0001 de fuchsine.

Le fulmi-coton et les fibres animales azotées fixent sans mordant les couleurs d'aniline. On plonge quelques fibrilles de laine ou de soie floche dans le vin fuchsiné ammoniacal. Celles-ci prennent une couleur rouge solide par l'acide acétique, qui reconstitue la rosaniline *incolore* à l'état de fuchsine colorée. Ce procédé est dû à MM. Jacquemin et Ritter.

On peut encore faire usage du procédé suivant :

Dans un flacon de 50°, on introduit 5 à 6 gr. de vin suspect et un léger excès d'ammoniaque, on achève de remplir avec de l'éther pur, et on agite. On laisse au repos pendant quelque temps. On décante ensuite l'éther qui surnage. Celui-ci additionné de quelques gouttes d'acide acétique se colore en rose, si le vin a été coloré avec du rouge d'aniline.

On peut déceler avec certitude la présence de certaines matières colorantes, en suivant la méthode de M. Chancel : On ajoute à 10 c. cubes de vin 3 c. cubes d'une dissolution à un vingtième de sous-acétate de plomb, 3 c. cubes ordinairement suffisent, on peut en mettre davantage suivant le besoin. Il est bon de s'en assurer sur la liqueur filtrée. On chauffe le tout, on agite, puis on laisse reposer pendant quelques instants. On jette alors sur un petit filtre et on lave à l'eau chaude ; si le liquide qui filtre est coloré, on y recherche la fuchsine. Quand celle-ci a été ajoutée en petite quantité, elle est retenue dans le précipité. On traite alors le précipité sur le filtre même par un peu de carbonate de potassium en solution. Celle-ci est faite dans la proportion de 2 gr. de sel

potassique pour 100 c. cubes d'eau distillée. On fait passer à plusieurs reprises la liqueur filtrée sur le précipité.

Le liquide peut renfermer la fuchsine, la cochenille et l'indigo. Pour les séparer, on ajoute peu à peu de l'acide acétique jusqu'à acidité et on agite dans un tube à essai avec un peu d'alcool amylique. Si celui-ci se colore en rose et donne au spectroscope la bande de la fuchsine, c'est que le vin a été coloré à l'aide de ce corps.

On sépare alors la partie aqueuse de l'alcool amylique et on ajoute à celle-ci quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on agite avec une nouvelle quantité d'alcool amylique; s'il y a de la cochenille, l'alcool se colore en rose et donne au spectroscope trois bandes d'absorption. S'il y a en même temps de l'indigo, le liquide aqueux sous-jacent est coloré en bleu et donne au spectroscope une raie voisine de la raie D.

Le précipité resté sur le filtre, après le traitement par le carbonate de potassium, est traité par une dissolution au cinquantième de sulfure de potassium, qui dissout la matière colorante du vin et le campêche. Si le liquide est coloré en rouge et donne au spectroscope la bande du campêche, on a affaire à une falsification par ce colorant.

Enfin, on lave à l'eau bouillante ce qui est resté sur le filtre, puis on traite par l'alcool. Si la liqueur alcoolique filtrée prend une teinte rouge, on examine s'il donne les bandes caractéristiques de l'orcanette.

Lorsque la fuchsine est en petite quantité, on doit la rechercher par le procédé Ritter. On prend 100 c. cubes de vin que l'on évapore au bain-marie jusqu'à réduction au tiers ou au quart, puis on traite par un peu d'ammoniaque qui le fait virer au vert; on l'agite alors dans un tube avec une quantité d'éther égale au tiers du liquide environ. On laisse reposer jusqu'à ce que l'éther soit bien séparé. On décante alors l'éther, et on évapore à siccité en présence d'un bout de

si cette solution est étendue, la nuance qui se fixe est brun-jaune.

Enfin, pour distinguer la rosaniline et les colorants qui s'en rapprochent d'avec la cochenille, il suffit de verser quelques gouttes d'hydrosulfite de sodium : l'addition de ce sel décolore entièrement les sels de rosaniline, tandis que la teinte rose de la cochenille ne disparaît que peu à peu.

Dans ces derniers temps, on a indiqué certains procédés pour déterminer la couleur des vins; je passerai rapidement en revue les appareils destinés à cet usage, qui, d'ailleurs, sont tous récents.

ÉVALUATION DE LA COULEUR DES VINS.

J'ai déjà dit que la matière colorante bleue des vins rougissait par les acides; aussi un vin sera plus ou moins rouge suivant son degré d'acidité.

La couleur d'un vin dépend en outre de sa nature, et varie pour ces raisons entre le violet rouge et le rouge.

M. Chevreuil a classé les différentes nuances comprises entre les deux couleurs et désigne sous le nom de violet rouge, 1^{er}, 2^e, 3^e, 4^e et 5^e, violet rouge intermédiaires entre le violet rouge et le rouge pur; rouge: 1^{er}, 2^e et 3^e rouges, intermédiaires entre le rouge pur et le rouge orange. Les vins bleus non plâtrés ont les nuances violet-rouge; les vins vieux et passés descendent jusqu'au 2^e et 3^e rouges.

Entre ces limites viennent se classer, avec leurs intensités différentes, les vins rouges commerciaux. La couleur d'un vin peut donc se déterminer d'après sa nuance et son intensité.

Le défaut général des colorimètres ou instruments cons-

truits pour cette détermination, est qu'ils ne tiennent aucun compte de l'opacité des vins. C'est là une cause d'erreur qui est encore peu connue et qui est cependant de la plus grande importance, puisque, presque tous les vins en circulation, sont des vins nouveaux ou incomplètement dépouillés. Cette observation fait que l'indication colorimétrique n'a d'autre intérêt que celui de reconnaître facilement l'identité d'un vin.

Parmi les instruments construits pour évaluer la couleur des vins, je citerai le *colorimètre* de M. Andrieux ou *chromatomètre*.

Cet instrument est fondé sur les différentes nuances que revêt la lumière polarisée.

Le colorimètre de M. Dubosq est un instrument qui paraît donner d'excellents résultats. Il est aussi très-commode pour comparer deux vins de même nuance. Il est presque toujours facile d'obtenir une même nuance en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique.

Enfin, M. Salleron a construit un instrument qu'il désigne sous le nom de *Vino-colorimètre*. Il se compose d'une série de rubans teints d'après la gamme de M. Chevreul, auxquels on assortit la nuance du vin, et d'une lunette à verres parallèles et dont l'écartement est variable : on mesure cet écartement en centièmes de millimètre. Voici comment on opère : On introduit dans la lunette quelques centimètres cubes de vin, on fixe l'appareil sur un support et on fait glisser sous ce dernier la gamme colorée.

Quand le vin offre la même nuance que le satin, on fait varier l'intensité de sa couleur en augmentant ou en diminuant l'épaisseur de la couche à l'aide du pas de vis ; on peut alors rectifier, s'il en est besoin, la nuance type, qui s'apprécie mieux quand les deux teintes sont égales en hauteur de ton. On a le degré colorimétrique par l'épaisseur de la cou-

che en centièmes de millimètre. Il faut tenir compte dans la détermination du degré colorimétrique que le pouvoir colorant réel du vin est inversement proportionnel à ce degré, et que plus un vin est coloré, moins la couche sera épaisse, pour obtenir une hauteur de ton déterminée, ce qui est un inconvénient très grave de cet instrument et qui empêche beaucoup de commerçants de s'en servir.

Tels sont les principaux composés que renferment les vins et ceux qui servent à les falsifier.

Je me suis efforcé, dans ce qui précède, d'indiquer leur recherche dans ce liquide par voie analytique, cette méthode étant la plus sûre et celle qu'on doit employer dans un cas litigieux.

FIN.

Vu bon à imprimer ;
Le Professeur de Pharmacie,
LÉON SOUBEIRAN.

Lu et approuvé :
Le Professeur de chimie analytique et toxicologie.
JEANJEAN.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Alcool rectifié.

Acide acétique cristallisable.

Vinaigre scillitique.

Vinaigre radical.

Vin aromatique.

Sulfovinat de soude.

Acétate d'ammoniaque.

Acétate de soude.

Emétique.
